ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОМИССИЯ ПО ХИМИЧЕСКИМ СРЕДСТВАМ БОРЬБЫ С ВРЕДИТЕЛЯМИ, БОЛЕЗНЯМИ РАСТЕНИЙ И СОРНЯКАМИ ПРИ МСХ СССР

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ И ВНЕШНЕЙ СРЕДЕ

Часть VIII

Москва - 1977 г.

gost.e-ecolog.ru

ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОМИССИЯ
ПО ХИМИЧЕСКИМ СРЕДСТВАМ БОРЬБЫ С ВРЕДИТЕЛЯМИ,
БОЛЕЗНЯМИ РАСТЕНИЙ И СОРНЯКАМИ ПРИ МСХ СССР

Утверждено

Министерством здравоохранения
СССР
1976 г.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ И ВНЕШНЕЙ СРЕДЕ

Часть VIII

Данные методики апробированы и рекомендованы в качестве официальных группой экспертов при Госкомиссии по химическим средствам борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками при МСХ СССР

Москва - 1977 г.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ 4-ХЛОР-2-МЕТИЛФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ / 2М-4Х / В ВОДЕ, РАСТИТЕЛЬНОМ МАТЕРИАЛЕ И ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ С ПОМОЩЬЮ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Краткая характеристика препарата

$C_9H_9O_3Cl$ Мол.вес 200,62

4-хлор-2-метилфеноксиуксусная кислота / 2М-4Х / - белое кристаллическое вещество с температурой плавления 120,0 - 120,2°С, стабильное при хранении как в кристаллическом состоянии, так и в виде растворов. Хорошо растворяется в органических растворителях. В 100 г растворителя / 25°С / растворяется: в этаноле 153 г, в диэтиловом эфире 77 г, в толуоле 6 г, в ксилоле 5 г. Хорошо растворима в четыреххлористом углероде, диалоратане, бензоле, хлорбензоле.

В 100 мл воды при 20°С растворяется 0,063 г кислоты. Константа диссоциации $5,4 \cdot 10^{-4}$. Применяется чаще всего в виде натриевой соли / дикотекс /.

Принцип метода *

Метод основан на экстракции 2М-4Х из анализируемой пробы органическим растворителем с последующим определением в виде метилового эфира бромпроизводного 2М-4Х с помощью газо-жидкостной хроматографии. При необходимости определения содержания в пробе солей 2М-4Х используются методы, приведенные ниже, так как при экстракции из пробы соли 2М-4Х превращаются в 2М-4Х кислоту.

Чувствительность определения в воде - 0,002 мг/л, в растительном материале - 0,02 мг/кг, в сливочном масле - 0,08 мг/кг. Процент определения в воде 84,5% ± 8,4%, в зерне - 78,0% ± 4,5%, в сливочном масле - 74,0% ± 7,9%.

---

* В.Д.Чмиль, М.А.Клисенко. ВНИИГИНТОКС, утвержден 20 декабря, № 1543-76.

Реактивы и растворы

Безводный сульфат натрия, х.ч.
Н-гексан, х.ч. / перегнанный /
Диэтиловый эфир, х.ч.
Бикарбонат натрия, х.ч., 3%-ный водный раствор
Диметилсульфат, х.ч., 5%-ный / %-объемные / раствор в абсолютном метиловом спирте
Метиловый спирт, абсолютный
0,01 н раствор метабисульфита натрия / х.ч. / в воде, насыщенной хлористым натрием
Силиконовый эластомер SE-30
Серная кислота, х.ч., 10%-ный водный раствор
Соляная кислота, концентрированная, х.ч.
Смесь растворителей I:1 ч. 10%-ного водного раствора серной кислоты + 1,5 ч. 95%-ного этилового спирта + 2,5 ч. петролейного эфира + 7,5 ч. диэтилового эфира
Смесь растворителей II:1 ч. диэтилового эфира + 1 ч. петролейного эфира
Петролейный эфир / т.кип. 40^{0} - 70^{0}C /
Хлористый натрий, х.ч.
Хроматон N , 0,16 - 0,20 мм, промытый кислотой и силанизированный ДМХС
Стандартные растворы 2М-4Х / 4-хлор-2-метилфеноксиуксусной кислоты / в метаноле и диэтиловом эфире с содержанием 25 мкг/мл
Фосфорно-вольфрамовая / фосфорно-молибденовая кислота /, 40%-ный водный раствор
5%-ный раствор брома в четыреххлористом углероде, насыщенный иодом

Приборы и посуда

Газовый хроматограф с электронно-захватным детектором /Цвет-5, Цвет-106, GC-1C-фирмы Шимадзу и др. /
Делительные воронки на 500, 1000 и 1500 мл
Стеклянная колонка длиной 20 см и внутренним диаметром 3 см
Колба Бунзена на 500 мл
Воронка Бюхнера, диаметр 15 см
Грушевидные колбы на 100 мл

Аппарат для встряхивания
Ротационный испаритель ИР-1
Колбы конические с притертой пробкой на 250 мл
Водяная баня
Контактный термометр на 100°С
Мерные колбы на 10 и 100 мл
Вакуумный водоструйный насос
Холодильник Либиха

Ход анализа

Вода. Пробу воды / 250 - 1000 мл / помещают в делительную воронку, подкисляют 10%-ным водным раствором серной кислоты до pH ~ 3 / индикаторная бумага / и экстрагируют тремя порциями диэтилового эфира / 100, 50 и 50 мл /. Объединенный эфирный экстракт помещают в делительную воронку, прибавляют 75 мл 3%-ного водного раствора бикарбоната натрия и экстрагируют 3 минуты. После расслоения фаз собирают нижний водный слой. Повторяют экстракцию еще двумя порциями по 50 мл раствора бикарбоната натрия. Объединенный бикарбонатный экстракт промывают тремя порциями по 50 мл петролейного эфира, отбрасывая этот эфир, подкисляют 10%-ным водным раствором серной кислоты до pH ~ 3 и трижды экстрагируют диэтиловым эфиром по 50 мл. Объединенный эфирный экстракт сушат, пропуская через стеклянную колонку, заполненную безводным сульфатом натрия / 20 г /. Растворитель удаляют на ротационном испарителе в грушевидной колбе на 100 мл и к сухому остатку прибавляют 0,2 мл 5%-ного раствора брома в четыреххлористом углероде насыщенном иодом. Колбу закрывают притертой пробкой, встряхивают и оставляют на 24 часа Затем помещают колбу на водяную баню / температура 50°С / и под вакуумом упаривают содержимое колбы до сухого остатка. Затем приливают в колбу 3 мл 5%-ного раствора диметилсульфата в безводном метаноле, 1 г безводного сульфата натрия, тщательно ополаскивают стенки колбы, присоединяют к колбе обратный холодильник и помещают на водяную баню / температура 55°С / на 10 минут. После окончания реакции метилирования содержимое колбы охлаждают под водопроводной водой, прибавляют 3 мл 0,01 н раствора метабисульфата натрия в насыщенном водном растворе хлористого натрия, 1 мл н-гек-

сана и энергично встряхивают в течение 2-х минут. После разделения фаз вводят в хроматограф 3 мкл гексанового слоя и хроматографируют при следующих условиях: стеклянная спиральная колонка / длина 2 м, внутренний диаметр 3 мм /, заполненная хроматоном N , 0,16 - 0,20 мм, промытым кислотой и силанизированным ДМХС с 5% S E-30, скорость газа-носителя / азот особой чистоты / через колонку 50 мл/мин, скорость продувочного газа / азот особой чистоты / через детектор постоянной скорости рекомбинации / хроматограф ЦВЕТ-106 / 150 мл/мин; температура термостата колонок 190°С, температура термостата детектора 220°С, температура испарителя 220°С, шкала электрометра $20 \cdot 10^{-12}$а, скорость диаграммной ленты потенциометра 240 мм/ час. Порядок выхода из колонки хроматографируемых веществ: первое производное 2М-4Х / абсолютное время удерживания 13 мин. 58,5 сек. /, второе производное 2М-4Х / абсолютное время удерживания 15 мин.33,2 сек. /. Хроматографирование одной пробы проводят дважды. Измеряют на хроматограммах высоты пиков первого бромпроизводного 2М-4Х, вычисляют среднее значение этой высоты из двух параллельных определений и проводят количественное определение 2М-4Х по методу абсолютной калибровки. Для приготовления стандарта приливают в грушевидную колбу 2 мкл стандартного раствора 2М-4Х в диэтиловом эфире и проводят бромирование и метилирование так, как это описано выше. Перед проведением серийных определений необходимо установить процент определения / процент возврата / 2М-4Х из проб, к которым предварительно добавлены различные количества 2М-4Х.

Растительный материал. Измельченную пробу / 50 г / экстрагируют тремя порциями по 50 мл смеси растворителей I в конической колбе с притертой пробкой на аппарате для встряхивания. Продолжительность каждой экстракции 15 мин. Пробы с низким содержанием влаги увлажняют перед экстрагированием дистиллированной водой / 10-15 мл /. После окончания последней экстракции кашицу отфильтровывают на воронке Бюхнера под вакуумом и остаток на фильтре промывают двумя порциями по 50 мл смеси растворителей II. Объединенный экстракт переносят в [illegible]тельную воронку, прибавляют 15 мл 40%-ного водного раствора фосфорно-молибденовой / или фосфорно-вольфрамовой /

кислоты, 15 мл концентрированной соляной кислоты и содержимое периодически встряхивают в течение 15 минут. После разделения слоев нижний / водный / слой однократно экстрагируют 30 мл смеси растворителей II и этот экстракт объединяют с верхним слоем. Объединенный экстракт переносят в делительную воронку, прибавляют 75 мл 3%-ного водного раствора бикарбоната натрия и далее поступают так, как это описано при определении 2,4-4Х в воде.

Сливочное масло. Пробу масла / 25-50 г / растворяют в 250 мл петролейного эфира и трижды экстрагируют 3%-ным водным раствором бикарбоната натрия / 3х75 мл /. Объединенный бикарбонатный экстракт промывают четырьмя порциями петролевого эфира, отбрасывая этот эфир. Бикарбонатный экстракт подкисляют 10%-ным водным раствором серной кислоты до pH ~ 3 и далее поступают так, как это описано при определении в воде.

Расчет результатов анализа

Для определения содержания диапона в пробе используют следующую формулу:

$$X = \frac{100\ A\ H_2\ V_2}{H_1\ V_1\ P\ R}$$, где

X – количество препарата в пробе, мг/л или мг/кг
A – количество стандарта, введенное в хроматограф, мг
H_1 – высота пика стандарта, мм
H_2 – высота пика препарата в пробе, мм
V_1 – объем экстракта, введенный в хроматограф, мкл
V_2 – общий объем упаренного экстракта, мкл
P – количество анализируемой пробы, л или кг
R – процент определения, найденный предварительно, %

gost.e-ecolog.ru